

黄鉄鉱の半導体的性質に関する基礎実験

その他（別言語等） のタイトル	Fundamental Study on the Semiconductive Properties of Iron Pyrites
著者	菊地 克昭, 山田 慎一郎, 南條 淳二, 野村 滋, 原 進一
雑誌名	室蘭工業大学研究報告. 理工編
巻	7
号	1
ページ	1-11
発行年	1970-07-15
URL	http://hdl.handle.net/10258/3483

黄鉄鉱の半導体的性質に関する基礎実験

菊地克昭*・山田慎一郎*・南条淳二
野村 滋・原 進一

Fundamental Study on the Semiconductive Properties of Iron Pyrites

Katsuaki Kikuchi, Shinichiro Yamada, Junji Nanjo,
Shigeru Nomura and Shinichi Hara

Abstract

Some semiconductive properties of natural single crystals of iron pyrite were studied by measuring the resistivity, Hall mobility, and the crystal structure and the impurities were analyzed by the methods of x-ray diffraction and x-ray microanalysis. Resistivities as a function of temperature were measured on several samples in the range from -120°C to 400°C ; from these results the width of the forbidden band was estimated to be 1.32 eV . Room-temperature Hall mobilities were found to be small compared with those of the other typical semiconductors such as germanium and silicon. In order to convert electrical conductivity type from n into p, sulfur was diffused into the pyrite in the atmosphere of nitrogen and sulphuretted hydrogen. The surface of pyrite samples was converted partially into p type.

I. 緒 言

黄鉄鉱は方鉛鉱と共に、1874年 F. Braun¹⁾によって整流作用を有することが見出され、鉱石検波器として使用されていた。しかし、その後ゲルマニウムやシリコンなどの半導体を用いた電子素子、装置が開発され、また、それらの物質の性質の究明に研究の目が注がれたため、電子工学的見地からは黄鉄鉱は等閑されていた。一方、鉱物学的見地からの研究は続けられており、物性に関しても種々の研究^{2)~4)}がなされている。半導体材料についての最近の研究は、現在 III 族—V 族化合物、II 族—VI 族化合物、有機半導体、ガラス半導体などの性質に関する問題に重点がおかれており、ゲルマニウムやシリコンに代わる新しい半導体材料の開発が課題になっている。筆者らは化合物半導体の物性の究明と新しい半導体材料の開発という点を考慮し、古く整流作用を有する性質があることが知られていた黄鉄鉱に改めて着目し、半導体電子装置の材料としての有用性を調べる目的で、黄鉄鉱の種々の性質、電子素子への応用のための処理技術、結晶成長方法等について研究を試みた。本報告では、これまでに得られた基

* 現、電信電話公社、電気通信研究所

礎的実験について述べると共に、今後の研究推進のための御指示、御検討、御援助を御願ひする次第である。

黄鉄鉱の物性研究は前述の如く種々行なわれているが、特に F. G. Smith⁵⁾ は黄鉄鉱の電気抵抗、熱起電力、光学性、腐蝕像、比重、化学分析などの測定をし、地質学的温度計に応用する事を提唱している。また、早瀬・大塚^{6)~8)} らは、黄鉄鉱の特性について電気的特性や単結晶、粉末試料についての X 線解析、分光分析、熱電位測定などの基礎的研究と地質温度計的研究を行なっている。しかし、これらは鉱物学的見地からの研究で電子工学的観点とは重点のおきどころが異なっている。電子工学で言う半導体材料としての黄鉄鉱に関する報告は非常に少ない。電気的特性に関しては J. C. Marinece⁹⁾ や A. Sasaki¹⁰⁾ が電気伝導度の温度依存性や導電機構について述べている。

本報告では黄鉄鉱について行なった基礎実験のうち、抵抗率の温度依存性、ホール効果、鏡面研磨方法及整流特性、p 型試料の作製など、新潟県赤谷鉱山産の単結晶試料黄鉄鉱について得られた結果について述べる。

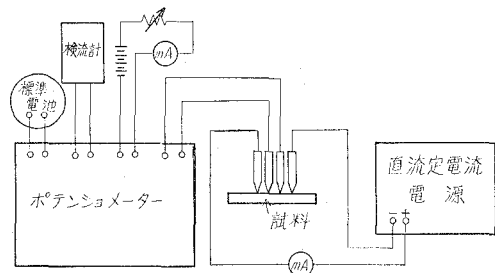
II. 実験方法および結果

1. 試料の準備

実験に用いた黄鉄鉱は新潟県赤谷鉱山より御提供いただいた天然の結晶を、ダイヤモンド・カッターにより厚さ約 12 mm のスライスに切り出し、後 # 320 のカーボランダムで研磨整形し、その後 # 1500 のカーボランダムで 10 mm×5 mm×1 mm の大きさに仕上げた。その後、熱い針をあてることにより電流担体（キャリア）を発生し、電流の流れの方向より電導形を判定した。その結果試料は全て n 形であった。この後試料は、ゲルマニウムやシリコンなどの半導体の処理と同様、化学的研磨（エッチング）を行なったが、種々のエッチング液で試みてもかかわらず良い鏡面が得られなかったので、抵抗率、ホール効果の測定では、# 1500 のカーボランダムで研磨した状態の試料を用いた。整流作用の実験では鏡面の方が好ましいので、鏡面を得る方法を電解研磨を用いて行なってみた。その結果一応の鏡面は得られたが、シリコンなどの研磨面と比較すると遙かに劣っている。この鏡面研磨については後に述べることにする。

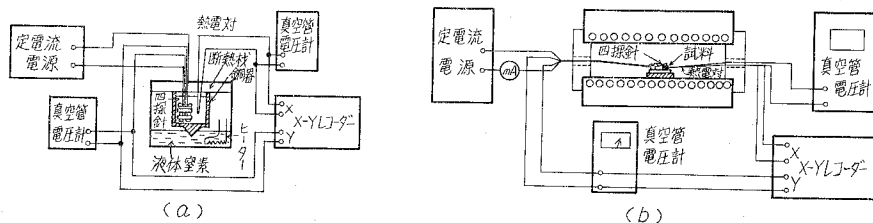
2. 抵抗率の温度依存性

抵抗率 ρ は第 1 図に示される回路により四探針法により測定した。測定はキャリアの注入が生じないように 1 mA 以下の数個の電流値に対する電位降下を求め、裏表の測定



第 1 図 抵抗率測定法

Fig. 1. A resistivity measurement.

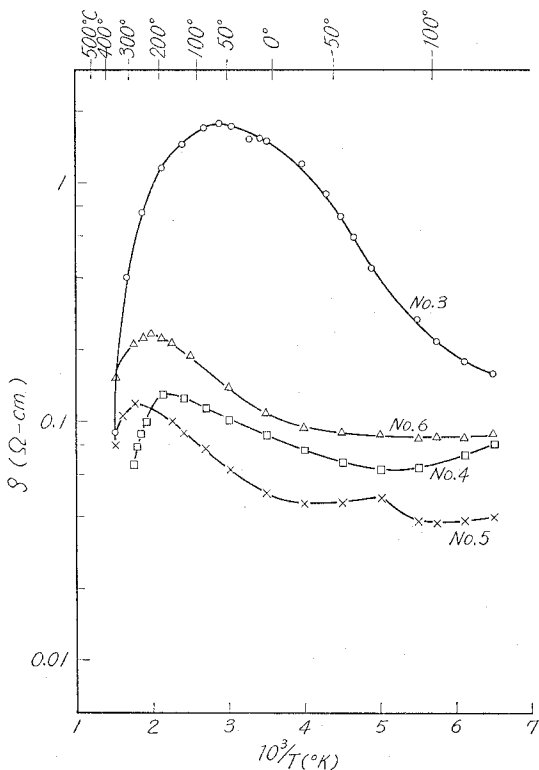


第2図 (a) 低温, (b) 高温での抵抗率の測定

Fig. 2. Arrangements for (a) low and (b) high temp. resistivity measurements.

値の平均をとった。四探針は図に示されているようにモリブデン線を用いて高温用と低温用のプローブをそれぞれ作製し用いた。試料の形状による補正は、F. M. Smits¹¹⁾によった。測定した温度範囲は -120°C から $+400^{\circ}\text{C}$ であり、低温側は第2図の (a) の如く、試料および四探針を銅の容器におさめ、これを液体窒素の入っている魔法ビンに入れ、銅容器の底についている銅片を液体窒素に触れさせ、液体窒素の量をヒーターで制御することにより試料の温度を調節した。一方高温側は第2図の (b) の如く、試料および四探針を電気炉中に入れ、電気炉の温度を制御することにより温度を調節した。温度は熱電対(銅-コンスタンタン)の起電力を電圧計で測定し換算すると共に、X-YレコーダーのX端子に接続し記録させ、また試料の電位降下も同時にY端子に接続して記録させるようにした。高温側の温度上限は試料の組成や状態が変化しないことを考慮して 400°C にとどめた。

以上の方法により求めた結果が第3図である。図中の番号は試料番号であり、これらは同一の結晶から切り出したものである。結晶が異なると抵抗率は異なるが、温度による変化はいずれも同様の傾向を示す。また図の如く同一結晶から切り出した試料でも、結晶の場所によって抵抗率が異なっている。この点については後に考察するが、結



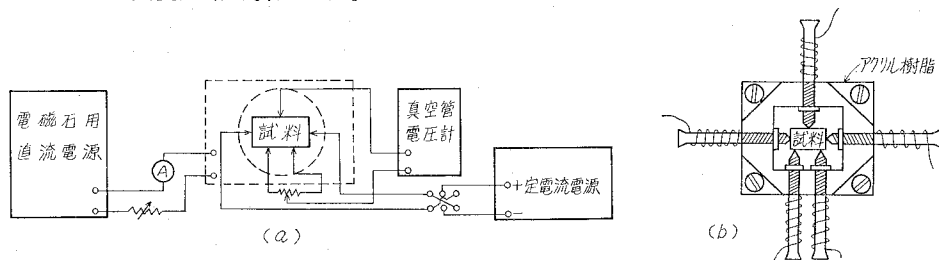
第3図 温度の関数としての抵抗率

Fig. 3. Resistivity as a function of temperature.

晶は単結晶、あるいは双晶のものが多いが、場所によりかなりの組成の違いがあるようで、そのためであると推察される。

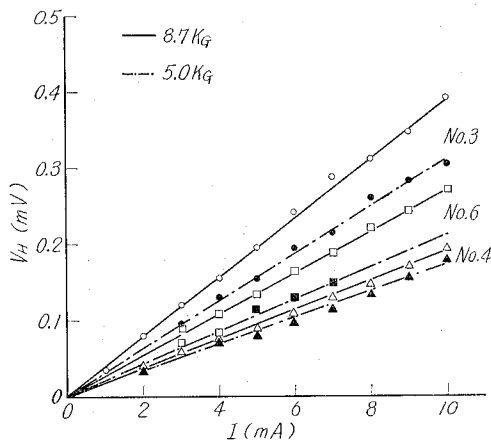
3. ホール効果の測定

抵抗率を測定した試料は次にキャリアの符号および移動度 μ を求めるためホール係数 R を測定した。測定は第4図に示すように、電流に直角に磁場を印加し、電流および磁場に直角な方向に誘起する電圧の向きと大きさを求めた。試料はリード線の取り付けが困難なため図のようなアクリル樹脂で枠を作り、ビスの先端が試料に圧着するよう樹脂にネジをきり、ビスの回転により接触が良好になるようにした。測定は試料に流す電流を1~10 (mA) の範囲で変化し、また磁場の強さも、2~9 kgauss の範囲変化し、おのおの場合の起電力を測定した。磁場が低いところでは、結果のばらつきが多く、また電流を変化したときの起電力の変化も直線的でなかった。5.0 kgauss、および 8.7 kgauss の場合の結果が最も安定し、再現性があった。その結果が第5図である。尚、誘起起電力は磁場をかけなくても電圧をとり出す電極端子が非対称だと生じ、測定誤差となるので、第4図の右に示す如く電極の非対称による起電力を消すようポテンシヨ抵抗回路を挿入した。

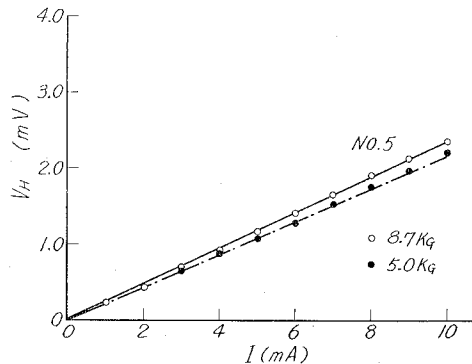


第4図 (a) ホール効果の測定と (b) 電極のとり出し方

Fig. 4. (a) Hall effect measurement and (b) electrode contacts.



第5図 (a) ホール起電力
Fig. 5 (a). Hall voltage.



第5図 (b) ホール起電力
Fig. 5 (b). Hall voltage.

試料の形状，印加電流，磁場，ホール係数，ホール電圧の間には

$$V_H = \frac{10^{-8} R_H I H}{t} \quad [\text{volt}] \quad (1)$$

但し H : Gauss. I : Amp. t : cm R_H : cm³/Coul.

の関係があり，また，ホール係数 R_H は試料が半金属に近いことを考えると

$$R_H = \frac{1}{nq} \quad (2)$$

但し n : 電子の密度 (cm⁻³) q : 電子の電荷 (Coul)

で示される。一方抵抗率 ρ は $\rho = 1/nq\mu$ であるからこれを用いると

$$\mu = \frac{R_H}{\rho} \quad (3)$$

但し μ : 移動度 (cm²/sec)

となる。したがって，ホール係数 R_H と抵抗率 ρ より移動度 μ が求まることになる。

以上の計算により，前節の抵抗率の値と，ホール係数より求めた移動度の値，および，他の量についてそれぞれの試料についての結果は第1表の如くである。

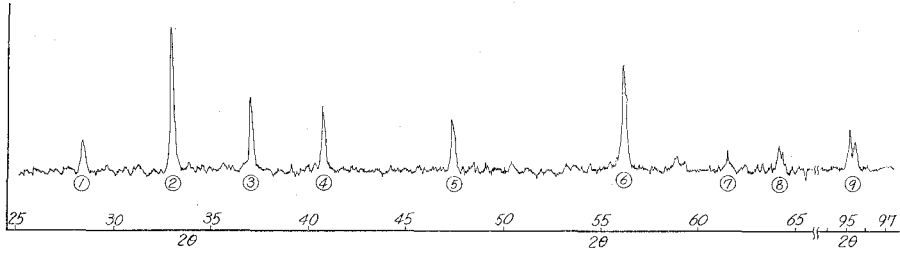
第1表 ホール係数，キャリア濃度，抵抗率，移動度
Table 1. Hall coefficients, carrier concentrations, resistivities and mobilities.

試料 No.	ホール係数 R_H [cm/Coul]	キャリア濃度 n [$\times 10^{18}$ /cm ³]	抵抗率 ρ [Ω -cm]	移動度 μ [cm ² /volt-sec]
3	- 59.0	0.105	1.550	38.4
4	- 50.8	0.123	0.097	524.0
5	-318.0	0.0196	0.050	638.0
6	- 42.4	0.147	0.112	379.5

4. 結晶構造の解析

本研究の主要な目的は，黄鉄鉱の組成（特に化学量論性からのずれ）と電気伝導度の関係を求めることであり，結晶の詳細な解析が必要である。その最初の過程として，X線回折およびX線マイクロアナライザーにより構造解析を試みた。X線回折は結晶をメノウ乳針にて粉末に砕き，これを1×2 cm²の窓をあけたガラス板に圧縮成形し，ディフラクトメータ法にて，回折線の位置（ブラッグ角）およびピーク値を測定，ASTMカードとの比較により含有元素の同定を行なった。また微量不純物などの検出を目的として行なったX線マイクロアナライザーは，電解研磨をほどこしある程度の鏡面を有する黄鉄鉱を，3×3×0.5 (mm³)の大きさに切り，これを電子線にさらし，放出されるX線の種類を判定することにより行なった。X線回折による結果は第6図であり，この結果より得られたピーク位置，結晶面指数，面間隔，相対

強度は第2表の如くである。この結果では鉄 (Fe) と硫黄 (S) によるピークのみしか検出されなかった。また X線マイクロアナライザーによる結果は第7図の如くである。この結果もまた Fe と S のピークしか得られていない。他の不純物の存在や組成比の違いによるピーク等は観測されなかった。



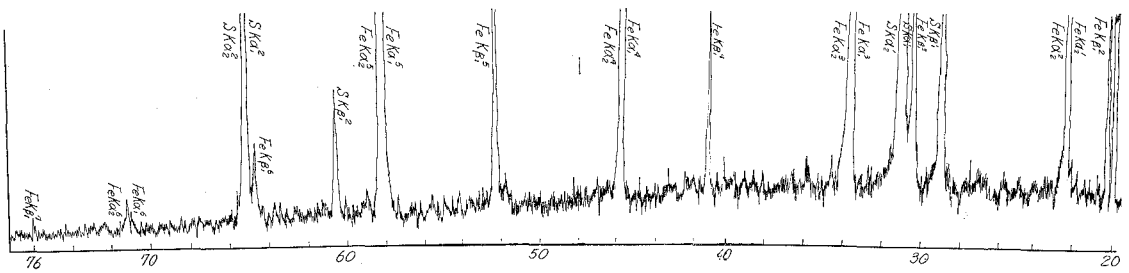
第6図 X線回折チャート

Fig. 6. Chart of X-ray diffraction.

第2表 X線回折データ

Table 2. Datas of X-ray diffraction.

回折線	2θ	d (Å)	結晶面	I	I/I_0	回折線	2θ	d (Å)	結晶面	I	I/I_0
1	28.4	3.1399	(111)	23.8	50.7	6	56.1	1.6380	(311)	39.1	83.4
2	32.9	2.7860	(200)	46.9	100.0	7	61.5	1.5043	(230)	22.1	47.1
3	36.9	2.4338	(210)	32.6	69.5	8	64.2	1.4495	(321)	23.4	49.9
4	40.7	2.2149	(211)	30.8	65.8	9	95.2	1.0431	(511)	26.7	57.0
5	47.3	1.9201	(220)	28.1	59.9						

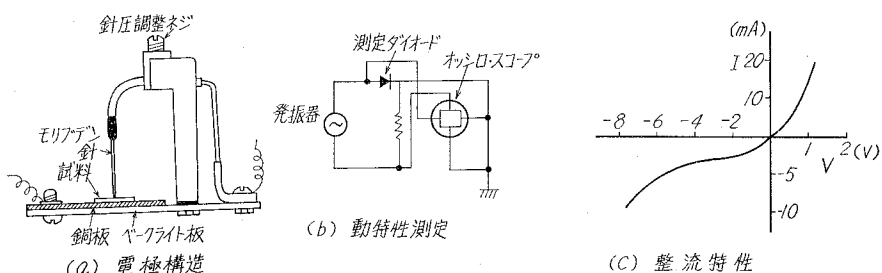


第7図 XMA データ

Fig. 7. Data of XMA.

5. 点接触による整流特性と電解研磨

黄鉄鉱は古くから鉱石検波器として使用されていたことは周知であるが、この鉱石検波器は天然の小さな単結晶を用い、その面の中から特性が最も良い所を探し、針を設置するというものであった。そこで我々も天然の結晶を切り出し、その試料に点接触を行ない、点接触ダイオードとして、電圧—電流特性を測定した。電極の取り出し、および測定回路は第8図に示す

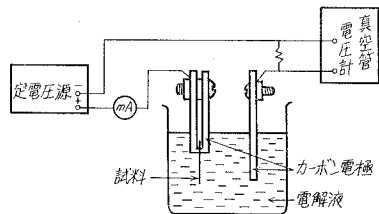


第8図 点接触による整流作用の測定

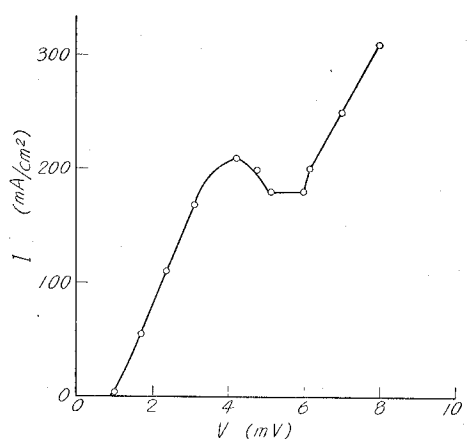
Fig. 8. Measurements of pointcontact rectification.

とおりである。測定に用いた試料は、#320のカーボランダムでラッピングしただけのもの、 $1\sim 2\mu$ の粒径をもつ酸化クロムでラッピングしたもの、および電解研磨を行なったもの、を用いた。前二者では多くのものがオーム性接触を示したが、電解研磨をほどこした試料は部分的に第8図の右に示されるような整流特性を示した。点接触による測定では、試料の表面での再結合を除くため鏡面が必要であり、また今後黄鉄鉱を電子素子へ応用する際にも表面処理技術が重要と考え、次に鏡面研磨の方法の開発を試みた。

鏡面を得るため筆者らは初め種々の組成の液で化学研磨をほどこしてみた。一般の半導体、ゲルマニウムやシリコンの研磨に用いられる、硝酸-弗酸-酢酸系の液ではいずれの場合でも良質な鏡面が得られなかった。そこで次に、王水、ピロリン酸、濃硝酸、弗酸-硝酸-リン酸系溶液などの種々の組成のものを用いてみたが結果は同様であった。したがって化学研磨では鏡面が得られないことが判明したので、次に電解研磨を試みた。対極にはカーボンを用い、電解液を、リン酸-クロム系溶液を用い、温度を 90°C 位に保ち、電流密度 $100\sim 200\text{ mA}$ で研磨を行なった。その結果、リン酸 30 cc に三酸化クロム 15 gr を溶かした液で最も鏡面が得られた。しかし、この鏡面もシリコン等の研磨面に比較すると遙かに質が悪く、凹凸の度合は激しいものであった。電解液はクロム酸中の Cr^{6+} が Cr^{3+} に変化すると研磨能力がなくなり、短時間で研磨が停止してしまう。過硫酸カ



第9図(a) 電解研磨法
Fig. 9 (a). Arrangement for electrolytic polishing.

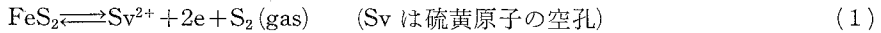


第9図(b) 電解研磨の電圧-電流特性
Fig. 9 (b). Characteristic of V vs. I.

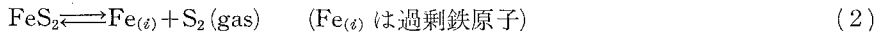
リを加えると能力が回復するという報告¹²⁾があり、試みたが余り効果は認められなかった。電解研磨や鏡面を得る方法は今後の問題である。電解研磨に用いた装置および研磨中の電圧電流特性を、第9図にそれぞれ示しておく。

6. 硫黄の拡散による p 形試料の作製

我々が入手できた結晶は全て n 形電導を示すもので、これを p 形に転換することが出来れば、p-n 接合の作製が可能になることも考慮し、p 形結晶の作製を試みた。ゲルマニウムやシリコンでは、ドナー、アクセプターとして III 族、V 族元素をドーブすれば良いが化合物半導体、特に黄鉄鉱では、ドナーやアクセプターになる不純物が未だ不明である。我々は化学量論性からの組成のずれがドナー、アクセプターの役割を果すことを考え故意にこの条件を作ることを試みた。黄鉄鉱の場合の相図第10図より³⁾、高温で黄鉄鉱を加熱すると解離して硫黄は気体として飛び出し、鉄が過剰となる。この過剰な鉄は次の式により n 形になると考えられる。



過剰な鉄に対しては



一方 p 形の場合は、金属イオン、すなわち鉄原子の空位が過剰になると生ずることが次の反応式より推察される。



ここで、 $\text{Fe}_{(a)}^{2\oplus} \cdot 2\oplus$ は鉄原子の空位であり、イオン化されると



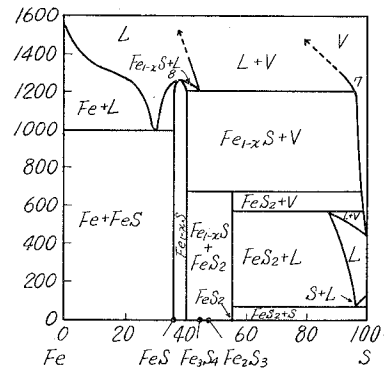
のように正孔を生じる。硫黄原子が過剰になっても、同様に2個の電子が硫黄に吸収され、 $\text{Fe}_{(a)}^{2\oplus} \cdot 2\oplus$ ができ、正孔が供給される。以上より硫黄を黄鉄鉱中に何らかの方法で過剰に、ドーブすることができれば p 形結晶が得られる。この観点より、我々は以下に示すように硫黄の拡散を行なってみた。

実験は、

i) 硫化水素中での拡散

ii) 窒素ガスをキャリア・ガスとしての硫黄の拡散

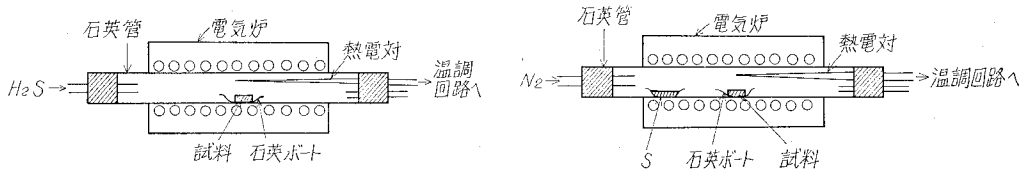
の二つの方法で行なった。硫化水素はキップの方法により硫化鉄を塩酸にさらすことにより発生させ、直接、第11図に示す電気炉中に流した。炉は開管の場合と封止管の両方で行なってみた。拡散温度、拡散時間は、500~550°C、お



第10図 Fe-S 系相図

Fig. 10. Phase diagram of Fe-S system.

よび 60 分である。窒素ガスを用いた場合は、2 ゾーンの電気炉で硫黄と黄鉄鉱を別々に加熱した。窒素は市販の 99.9% のものを脱酸・脱水の精製装置を通し使用した。以上による実験結果は第 3 表にまとめられている。この段階ではまだ充分な p 形試料は得られておらないが、部分的に p 形に変換したものが認められ、硫黄の添加方法を改良すれば充分な p 形試料が得られる目安を見出すことはできた。



第 11 図 硫黄の拡散装置

Fig. 11. Apparatus for S diffusion.

第 3 表 硫黄の拡散

Table 3. Diffusion of sulphur.

	温度 (°C)	時間 (分)	拡散条件	結果
1	500	60	H ₂ S 中で S を拡散	変化なし。
2	600	60	"	腐蝕され、黒色化、非常にもろく、強くおすとくだける。p 形になっている。
3	550	60	"	同上
4	550	60	封管にして H ₂ S だけで加熱	同上
5	500	60	"	変化なし。
6	540	60	N ₂ をキャリア・ガスとして S を拡散	① カーボランダムでラップした試料 表面のみ黒色化。n 形 ② 電解研磨を行なった試料 部分的に青色あるいは赤色化。青色の部分のみ p 形
7	520	60	"	①, ② の試料とも上と同じ。 但し、すべて n 形
8	340	60	"	酸化クロムでラップした試料を用いる。 光沢をもった黒みがかった赤かっ色。すべて n 形
9	1,000	60	"	天然の単結晶使用 赤色化し、ポロポロになる。P, N 判定不可能。
10	260	60	"	酸化クロムでラップした試料。変化なし。
11	260	120	"	上の試料を引続き使用。変化なし。
12	400	60	N ₂ ガスのみで加熱 (S を入れない)	カーボランダムでラップした試料 赤さびのような色がつく。
13	340	60	"	酸化クロムでラップした試料 光沢をもった黒みがかった赤かっ色。
14	400	60	"	同上

III. 結果の検討および考察

黄鉄鉱に関する基礎的な実験について、これまでに得られた結果を報告してきたが、これらの結果に基づき、黄鉄鉱の性質について若干の考察を行なう。抵抗率の温度依存性の測定の高温側の結果より黄鉄鉱の電導帯と価電子帯のエネルギー・ギャップは 1.32 eV と得られた。これは J. C. Marinece⁹⁾ が天然の黄鉄鉱で得た 1.20 eV と比較しやや大きいが桁はほとんど一致している。Marinece は p 形試料でも実験を行なっており、これらを考慮して黄鉄鉱の比較的純度の良い単結晶ではそのエネルギー・ギャップは 1.数 eV にあることがわかる。不純物のイオン化エネルギーは本実験では求めることができなかった。ホール効果の測定を抵抗率の測定と合わせて考えると第 1 表に示される如く、他のゲルマニウムやシリコンなどの半導体に比較して移動度はかなり低い。キャリア数が、これに対して多いので、半導体と金属の中間の性質が温度が余り高くない領域で顕著である。抵抗率、ホール係数など同一結晶より得た試料でも結晶の切り出し箇所によりかなりのばらつきがあり、結晶組成の均一性は天然のものでは余り良くないことがわかる。本研究の主要目的は化学量論的組成からのずれと抵抗率の変化の関係を求めることであるが、X 線回折、X 線マイクロアナライザーによる分析では、この組成のずれを求めるまでに達しなかった。Fe および S の定量分析やけい光 X 線分析などによる微小不純物の検出などを合わせて行なう必要があることが判明した。我々が用いた結晶は X 線回折の結果では検出されるような不純物はないことより純度は比較的良く、Marinece の報告と同様、99.999% 程度であると推察される。黄鉄鉱を電子素子に応用するために必要な処理技術の基礎実験としての研摩は、次の拡散処理等においても鏡面が必要であるが、まだ充分でない。鉄鋼に対するエッチング技術の応用も試みているが今後の問題である。また p 形試料の作製は S を何らかの方法で添加できれば可能であることが判明したが、加熱処理などにより結晶がもろくなってしまふなどの新しい問題が生じている。S の拡散には加圧が必要であり、拡散装置等についても改良が必要であると思われる。p 形試料の作製と同時に黄鉄鉱単結晶の生成技術が、電子材料としての応用分野を開くためには重要であり、この点を今後課題の 1 つに取り入れ研究していきたい。表面準位の種類、密度なども装置に応用された際の安定性にかかわる大きな問題であり、懸案になっている事項である。

以上、試みた実験により得られた結果のら列に終わった傾向にあるが、この分野の研究が余り行なわれておらず、参考となる情報も少ないことから、敢てここに報告申し上げ、関係諸氏の御叱正、御援助を依頼して、つたない実験報告とする。

最後に本研究を行なうにあたり、試料を提供して下さった新潟県新発田市上赤谷町の赤谷鉱業所所長、古賀康雄氏に深甚なる謝意を表します。また研究をすすめるに当たっては、東北

大学電気通信研究所教授，西沢潤一博士に研究方向などの御指示を贈り感謝に耐えない次第である。さらに X 線回折，マイクロアナライザー等の使用を心よく御引き受け下さった北海道大学応用電気研究所教授，松本伍良博士，および本学電気工学科，松田敏彦助教授に御礼申し上げる次第である。

(昭和 45 年 5 月 20 日受理)

文 献

- 1) F. Braun: Ann. Phys. Chem. (1874), **153**, 556.
- 2) 渡辺 寧・砂川一郎・西沢潤一: “黄鉄鉱地質温度計について”. 「科学」, **21**, 140 (1951).
- 3) 橋本昌三・立見辰雄: 「地質学雑誌」, **57**, No. 670, p. 280, 講演要旨 (1951).
- 4) 中野 実・早瀬喜太郎: 「地質学雑誌」, **59**, No. 680, 140 (1953).
- 5) F. G. Smith: 「American Mineralogist」, **27**, p. 1 (1942).
- 6) 早瀬喜太郎・大塚良平: 「地質誌」, **58**, No. 679, p. 133.
- 7) 早瀬喜太郎・大塚良平: 「地質誌」, **58**, No. 686, p. 499.
- 8) 早瀬喜太郎・大塚良平: 「地質誌」, **59**, No. 697, p. 469.
- 9) J. C. Marince: Ploys. Rev. Vol. 96, No. 3, p. 593 (1954).
- 10) A. Sasaki: Mineralogical Journal, **1**, 5, December, 1955, p. 290.
- 11) F. M. Smits: Bell. Syst. Tech. Jour., Vol. 37, p. 711 (1958).
- 12) 金属表面技術協会編: 「金属表面技術便覧」, 第 3 章, p. 110.
- 13) G. Kullerud and H. S. Yoder: Economic Geology and Bulletin of the Society of Economic Geologists. Vol. 54, Jun-July, 1954, No. 4, p. 533.